

⑬



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 034 194**  
**B1**

⑫

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift: **13.07.83**

②① Anmeldenummer: **80100803.8**

②② Anmeldetag: **18.02.80**

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **C 11 D 1/72, C 11 D 17/06,**  
**C 11 D 3/12**

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen, nichtionische Tenside enthaltenden Wasch- und Reinigungsmittelgranulates.

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**26.08.81 Patentblatt 81/34**

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
**13.07.83 Patentblatt 83/28**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH FR GB IT NL SE**

⑤⑥ Entgegenhaltungen:  
**DE - A - 1 692 017**  
**DE - A - 2 519 655**  
**DE - A - 2 535 792**

⑦③ Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft auf Aktien**  
**Postfach 1100 Henkelstrasse 67**  
**D-4000 Düsseldorf 1 (DE)**

⑦② Erfinder: **Kubersky, Hans Peter, Dr.**  
**Hasselstrasse 60**  
**D-5650 Solingen (DE)**  
Erfinder: **Hundgebur, Franz**  
**Melbecksweg 19**  
**D-4000 Düsseldorf 31 (DE)**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

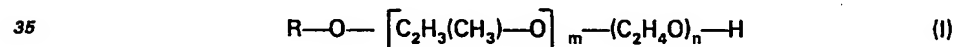
**EP 0 034 194 B1**

## Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen, nichtionischen Tenside enthaltenden Wasch- und Reinigungsmittelgranulates

Bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln mit einem Gehalt an nichtionischen Tensiden geht man vielfach so vor, daß man diese Tenside in flüssiger oder geschmolzener Form auf einen pulverförmigen Bestandteil des Mittels, z.B. Tripolyphosphat, Perborat oder ein Silikat mit großer saugfähiger Oberfläche, aufsprüht bzw. aufmischt. Das so beaufschlagte Vorpulver wird anschließend mit den übrigen Pulverbestandteilen vereinigt. Solche Verfahren sind beispielsweise in der US—A 3 769 222, der DE—A 25 35 792 und der DE—A 27 17 281 beschrieben. Die Arbeitsweise hat gegenüber der Heißsprühtrocknung nicht ionischer tensidhaltiger Waschmittelsurries den Vorteil, daß keine Verdampfungsverluste an flüchtigen nichtionischen Tensiden entstehen und Entstaubungskammern bzw. die Abluft nicht durch die verdampften Anteile verunreinigt werden.

Da die üblicherweise in Waschmitteln verwendeten nichtionischen Tenside bei Temperaturen unterhalb 25—30°C erstarren, kann es jedoch dann beim Misch- und Granulierprozeß zu erheblichen Schwierigkeiten kommen, wenn das zu beaufschlagende Pulver eine Temperatur von weniger als 20°C, beispielsweise von 0 bis 10°C aufweist. Dies ist in der Regel in der kalten Jahreszeit der Fall, wenn das Pulver einem üblicherweise unbeheizten Waggon oder Silo entnommen wird. Das nichtionische Tensid erstarrt dann zu festen, fettartigen Agglomeraten und läßt sich nicht mehr homogen in dem Pulver verteilen. Da es jedoch im großtechnischen Bereich verhältnismäßig umständlich und aufwendig ist, größere Pulvermengen gleichmäßig zu erwärmen, ist man gezwungen, solche nichtionischen Tenside oder Tensidgemische zu verwenden, die bei den niedrigen Temperaturen noch flüssig oder zumindest noch hinreichend pastös sind, so daß sie sich noch homogen verteilen lassen, vgl. hierzu die DE—C 24 18 294. Man ist jedoch dabei in der Auswahl der Tenside erheblich eingeschränkt, d.h. sie kann nicht mehr nach dem Gesichtspunkt eines optimalen Reinigungs- und Schmutztragevermögens erfolgen. Insbesondere die sehr waschwirksamen, gut wasserlöslichen, höher äthoxylierten Verbindungen sind in diesen Fällen nicht mehr einsetzbar. Man ist vielmehr auf die Verwendung niedrig schmelzender Kokosfettalkohol-Äthoxylate mit niedriger Äthoxylierungsrad angewiesen, die jedoch einen starken Eigengeruch aufweisen, der von manchen Verbrauchern als unangenehm empfunden wird.

Es wurde nun ein Verfahren gefunden, das die aufgezeigten Nachteile vermeidet. Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen, nichtionischen Tenside aus der Klasse der Polyalkylenglykolätherderivate enthaltenden Wasch- und Reinigungsmittelgranulates durch Zumischen des nichtionischen Tensids zu einem pulverförmigen bis körnigen Bestandteil des Wasch- und Reinigungsmittels und anschließendes Vereinigen des so erhaltenen Vorgemisches mit den übrigen Bestandteilen des Wasch- und Reinigungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man als nichtionisches Tensid eine Verbindung der allgemeinen Formel I verwendet

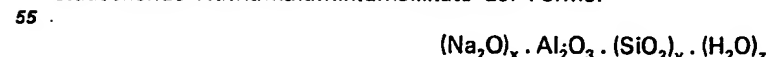


in der R einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, m eine Zahl von 0,5 bis 8 und n eine Zahl von 2 bis 20 bedeuten, mit der Maßgabe, daß n gleich oder größer als m ist.

Vorzugsweise werden Verbindungen der Formel (I) eingesetzt, in der R einen primären Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet und in der m für eine Zahl von 1 bis 5 und n für eine Zahl von 3 bis 15 stehen mit der Maßgabe, daß n das 2-fache bis 10-fache von m beträgt.

Nichtionische Tenside der Formel (I) sind bekannt und werden beispielsweise gemäß US—A 2 174 761 durch Umsetzung von Alkoholen mit Propylenoxid und anschließend mit Äthylenoxid erhalten.

Man kann das Verfahren in der Weise durchführen, daß man ein Gemisch beliebiger pulverförmiger Waschmittelbestandteile, gegebenenfalls nach vorhergehender Granulierung oder Sprühtrocknung, mit den nichtionischen Tensiden der Formel (I) vermischt und gleichzeitig granuliert, wobei ein gleichmäßiges Vermischen durch Aufspritzen des Tensids in Form eines feinen Sprühnebels erleichtert wird. Vorzugsweise wird jedoch ein bestimmter Pulverbestandteil des Waschmittels in der erfindungsgemäßen Weise behandelt und dieses tensidhaltige Vorgemisch anschließend mit den übrigen Pulverbestandteilen vereinigt. Für diesen Zweck eignen sich beispielsweise die sogenannten Buildersalze, zu denen die kondensierten Phosphate, Alkalisilikate, Alkalicarbonate, Alkaliborate und Alkalisulfate zählen. Geeignet sind ferner wasserunlösliche Buildersalze, insbesondere ionenaustauschende Natriumaluminiumsilikate der Formel



mit  $x = 0,9\text{—}13$ ,  $y = 1,3\text{—}4$  und  $z = 1\text{—}6$ . Geeignet sind weiterhin kieselensäurehaltige Mittel bzw. kolloidale Tone, wie oberflächenaktive Kieselsäure (Aerosil®), Magnesiumsilikat, Bentonite und Smektit-Tone, allerdings sind derartige Stoffe aus waschtechnischer Sicht weniger interessant, da sie im Gegensatz zu den Buildersalzen lediglich als Adsorptionsmittel wirken und keinen Beitrag zur

Wasch- und Reinigungswirkung leisten. Auch Gemische verschiedener pulverförmiger oder körniger Materialien können für den genannten Zweck verwendet werden.

Als besonders zweckmäßig hat sich die Verwendung von pulverförmigen bzw. körnigem Natriumperborat-tetrahydrat als Ausgangsmaterial für das Vorgemisch erwiesen. Man erspart auf diese Weise einen zusätzlichen Mischprozeß, da das Perborat wegen seiner thermischen Empfindlichkeit üblicherweise nicht zusammen mit den übrigen Waschmittelbestandteilen sprühgetrocknet, sondern erst nachträglich dem Sprühprodukt zugemischt wird. Die besondere Eignung von Natriumperborat ist überraschend, da übliche technische Perborate im allgemeinen kristallin und nicht porös sind und daher nur ein verhältnismäßig geringes Aufnahmevermögen für flüssige bzw. pastöse Stoffe besitzen.

Bei dem Vermischungs- bzw. Granulationsprozeß kommt es zur Bildung von stabilen Agglomeraten zwischen dem nichtionischen Tensid und den Pulverpartikeln beziehungsweise das Tensid bildet einen mehr oder weniger geschlossenen Überzug auf den Partikeln. Geht man von Natriumperborat als Pulvergrundlage aus, so soll die Menge des nichtionischen Mittels 5 bis 20 Gewichtsprozent, vorzugsweise 7 bis 15 Gewichtsprozent des Vorgemisches betragen. Werden Buildersalze als Grundpulver verwendet, kann die Menge des aufzubringenden nichtionischen Tensids innerhalb der gleichen Grenzen liegen. Sofern die Buildersalze in voluminöser beziehungsweise sprühgetrockneter Form vorliegen, zum Beispiel bei Verwendung von Natriumaluminumsilikaten oder voluminösen Tripolyphosphaten als Grundpulver, kann der Anteil an nichtionischem Tensid bis auf 35 Gewichtsprozent, bezogen auf tensidhaltiges Vorgemisch, erhöht werden.

Die Herstellung der Agglomerate beziehungsweise der Überzüge kann in der Weise erfolgen, daß das geschmolzene, auf Temperaturen oberhalb 30°C, vorzugsweise 50° bis 70°C erwärmte nichtionische Tensid mit dem zu beaufschlagenden Grundpulver innig vermischt wird. Das einzusetzende Grundpulver kann eine Temperatur von 0° bis 30°C aufweisen. Ein zusätzliches Erwärmen des Pulvers vor oder während des Mischungsvorganges ist nicht erforderlich. Vielmehr ist auch bei Einsatz eines relativ kalten Pulvers eine homogene Verteilung ohne Staubbildung gewährleistet.

Das Vermischen kann kontinuierlich oder chargenweise unter Verwendung üblicher Misch-, Granulier- oder Sprühvorrichtungen vorgenommen werden. Geeignet sind z.B. Trommel-, Kaskaden-, Pflugschaufel- oder andere nach dem Zwangsmischverfahren arbeitende Mischer sowie Anordnungen, bei denen die flüssige Schmelze auf ein freifallendes oder auf einem Transportband in dünner Schicht ausgebreitetes Pulver kontinuierlich aufgesprüht wird. An das Aufsprühen kann sich ggf. ein Nachgranulieren anschließen.

Korngröße und Litergewicht des zur Verwendung kommenden Grundpulvers können innerhalb weiter Grenzen schwanken. Zweckmäßigerweise sollte jedoch der Anteil grobkörniger Teilchen mit einer Korngröße von über 2 mm weniger als 10 Gewichtsprozent und vorzugsweise weniger als 2 Gewichtsprozent betragen. Der Feinanteil mit einer Korngröße unter 0,1 mm beträgt vorzugsweise weniger als 25 Gew.-% und insbesondere weniger als 10 Gew.-%. Die mittlere Korngröße beträgt zweckmäßigerweise 0,1 bis 0,8 mm.

Durch die Behandlung mit dem flüssigen Tensid tritt in der Regel eine Kornvergrößerung ein, wobei in erster Linie die Feinanteile mit einer Korngröße von weniger als 0,2 mm weitgehend oder vollständig zu größeren Partikeln verkittet werden. Der Anteil der Partikel mit einer Korngröße von 1 bis 3 mm steigt nur geringfügig an. Gegebenenfalls können gröbere Partikel ausgesiebt, zerkleinert und anschließend weiterverwendet werden. Die mittlere Korngröße des mit nichtionischem Tensid behandelten Perborats bzw. Buildersalzes beträgt 0,4 bis 1,0 mm und liegt damit in der Größenordnung eines durch Sprühtrocknung oder Granulation erhaltenen Wasch- und Reinigungsmittelpulvers. Hierin ist ein besonderer Vorzug zu sehen, da hierdurch unerwünschten Entmischungsvorgängen während des Transportes oder der Lagerung der Waschmittel entgegengewirkt wird.

Gegebenenfalls können zusammen mit der nichtionischen Verbindung noch weitere Zusatzstoffe, wie Farbstoffe, Pigmente oder Duftstoffe auf das Grundpulver aufgebracht werden. Durch Verwendung von farbigen Zuschlagstoffen läßt sich eine optisch ansprechende und der Kennzeichnung dienende Farbsprenkelung des Pulvergemisches erzielen.

Das mit dem nichtionischen Tensid der Formel (I) beaufschlagte Pulver wird mit den übrigen, vorzugsweise sprühgetrockneten Pulverbestandteilen unter Verwendung üblicher Mischvorrichtungen vermischt, wobei das Gewichtsverhältnis des beaufschlagten Pulvers zu den übrigen Pulverkomponenten 1:10 bis 1:3 und der Gehalt des zusammengesetzten Wasch- und Reinigungsmittels an dem Tensid der Formel (I) 1 und 10 Gewichtsprozent beträgt. Im Falle der Textilwaschmittel enthält diese zweite Komponente mindestens ein anionisches, nichtionisches oder zwitterionisches Tensid sowie mindestens eine komplexierend wirkende bzw. die Kalkhärte des Wassers bindende Gerüstsubstanz sowie gegebenenfalls weitere Waschhilfsstoffe.

Geeignete anionische Tenside sind solche vom Sulfonat- oder Sulfattyp, insbesondere Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, Alkylsulfonate und  $\alpha$ -Sulfofettsäureester, primäre Alkylsulfate sowie die Sulfate von äthoxylierten, 2 bis 3 Glykoläthergruppen aufweisenden höhermolekularen Alkoholen. In Frage kommen ferner Alkaliseifen von Fettsäuren natürlichen oder synthetischen Ursprungs, z.B. die Natriumseifen von Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren und, sofern eine Schaumdämpfung erwünscht ist, auch solche von hydrierten Raps- oder Fischölfettsäuren. Als zwitterionische Tenside kommen Alkylbetaine und insbesondere Alkylsulfobetaine in Frage. Die anionischen Tenside liegen

vorzugsweise in Form der Natriumsalze vor. Sofern die genannten anionischen und zwitterionischen Verbindungen einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest besitzen, soll dieser bevorzugt geradkettig sein und 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 Kohlenstoffatome aufweisen. In den Verbindungen mit einem araliphatischen Kohlenwasserstoffrest enthalten die vorzugsweise unverzweigten Alkylketten 6 bis 16, insbesondere 10 bis 14 Kohlenstoffatome.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die sprühgetrockneten Waschmittel mindestens ein nichtionisches Tensid, das sich von der Verbindung gemäß Formel I unterscheidet. Es sind dies äthoxylierte Alkohole, vicinale Diole und Alkylphenole der angegebenen Struktur mit durchschnittlich 3 bis 20, vorzugsweise 5 bis 15 Glykoläthergruppen. Besonders geeignet sind Gemische äthoxylierter, primärer  $C_{14}$ — $C_{18}$ -Alkohole, wie Talgfattalkohol oder Oleylalkohol, wovon ein Teil derselben 10 bis 16 Glykoläthergruppen und ein zweiter Teil 3 bis 7 Glykoläthergruppen aufweist. Das Mengenverhältnis der beiden Teile kann vorzugsweise 4:1 bis 1:4 betragen.

Sofern das auf das Perborat bzw. Buildersalz aufgebrachte Tensid der Formel I bei einem Gehalt von 1 bis 4 Propylenglykolgruppen nicht mehr als 6—8 Äthylenglykoläthergruppen aufweist, werden im Sprühpulver vorzugsweise wasserlösliche höher äthoxyierte  $C_{14}$ — $C_{18}$ -Alkohole mit 10 bis 16 Äthylenglykoläthergruppen eingesetzt. Das Gewichtsverhältnis der auf das Perborat bzw. Buildersalz aufgetragenen, niedrig äthoxylierten Tenside der Formel I zu den im Sprühpulver enthaltenen, höher äthoxylierten Tensiden beträgt in diesen Fällen zweckmäßigerweise 3:1 bis 1:4, vorzugsweise 1:1 bis 1:3.

Weitere geeignete nichtionische Tenside sind solche, die sich von den vorgenannten Verbindungen ableiten und sowohl Äthylenglykol- als auch Propylenglykoläthergruppen aufweisen, beispielsweise Alkohole mit 10 bis 30 Äthylenglykoläthergruppen und 3 bis 30 Propylenglykoläthergruppen; ferner Äthoxylierungsprodukte von Mercaptanen, Fettsäureamiden und Fettsäuren. Brauchbar sind auch die wasserlöslichen, 20 bis 250 Äthylenglykoläthergruppen und 10 bis 100 Propylenglykoläthergruppen enthaltenden Polyäthylenoxidaddukte an Polypropylenglykol, Äthylendiaminopolypropylenglykol und Alkylpolypropylenglykol mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Die genannten Verbindungen enthalten üblicherweise pro Propylenglykol-Einheit 1 bis 5 Äthylenglykoleinheiten. Auch nichtionische Verbindungen vom Typ der Aminoxide und Sulfoxide, die gegebenenfalls auch äthoxyliert sein können, sind verwendbar.

Geeignete Gerüstsubstanzen sind die Polymerphosphate, Carbonate und Silikate des Kaliums und insbesondere des Natriums, wobei letztere ein Verhältnis von  $SiO_2$  zu  $Na_2O$  von 1:1 bis 3,5:1 aufweisen. Als Polymerphosphat kommt insbesondere das Pentanatriumtriphosphat in Frage, das im Gemisch mit seinen Hydrolyseprodukten, den Mono- und Diphosphaten, sowie höherkondensierten phosphaten, z.B. den Tetraphosphaten, vorliegen kann.

Die Polymerphosphate können auch ganz oder teilweise durch organische, komplexierend wirkende Aminopolycarbonsäuren ersetzt sein. Hierzu zählen insbesondere Alkalisalze der Nitrilotriessigsäure und Äthylendiaminotetraessigsäure. Geeignet sind ferner die Salze der Diäthylentriaminopentaessigsäure sowie der höheren Homologen der genannten Aminopolycarbonsäuren. Diese Homologe können beispielsweise durch Polymerisation eines Esters, Amids oder Nitrils des N-Essigsäureaziridins und anschließende Verseifung zu carbonsauren Salzen oder durch Umsetzung von Polyäthylenimin mit chloressigsäuren oder bromessigsäuren Salzen in alkalischem Milieu hergestellt werden. Weitere geeignete Aminopolycarbonsäuren sind Poly-(N-bernsteinsäure)-äthylenimin, Poly-(N-tricarballoylsäure)-äthylenimin und Poly-(N-butan-2,3,4-tricarbonsäure)-äthylenimin, die analog den N-Essigsäurederivaten erhältlich sind.

Weiterhin können komplexierend wirkende polyphosphonsaure Salze anwesend sein, z.B. die Alkalisalze von Aminopolyphosphonsäuren, insbesondere Aminotri-(methylenphosphonsäure), 1-Hydroxyäthan-1,1-diphosphonsäure, Methylen-diphosphonsäure, Äthylendiphosphonsäure sowie Salze der höheren Homologen der genannten Polyphosphonsäuren. Auch Gemische der vorgenannten Komplexierungsmittel sind verwendbar.

Von besonderer Bedeutung sind die stickstoff- und phosphorfreien, mit Calciumionen Komplexsalze bildenden Polycarbonsäuren, wozu auch Carboxylgruppen enthaltende Polymerisate zählen. Geeignet sind Citronensäure, Weinsäure, Benzolhexacarbonsäure und Tetrahydrofuran-tetracarbonsäure. Auch Carboxymethyläthergruppen enthaltende Polycarbonsäuren sind brauchbar, wie 2,2'-Oxydibernsteinsäure sowie mit Glykolsäure teilweise oder vollständig verätherte mehrwertige Alkohole oder Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise Tricarboxymethylglycerin, Biscarboxymethylglycerinsäure und carboxymethylierte bzw. oxydierte Polysaccharide. Weiterhin eignen sich die polymeren Carbonsäuren mit einem Molekulargewicht von mindestens 350 in Form der wasserlöslichen Natrium- oder Kaliumsalze, wie Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Poly- $\alpha$ -hydroxyacrylsäure, Polymaleinsäure, Polyitaconsäure, Polymesaconsäure, Polybutentricarbonsäure sowie die Copolymerisate der entsprechenden monomeren Carbonsäuren untereinander oder mit äthylenisch ungesättigten Verbindungen wie Äthylen, Propylen, Isobutylen, Vinylmethyläther oder Furan.

Auch in Wasser unlösliche Komplexbildner können verwendet werden. Hierzu zählen phosphorylierte Cellulose und Pfropfpolymerisate der Acrylsäure oder Methacrylsäure auf Cellulose, die als Gewebe, Faservliese oder als Pulver vorliegen können. Weiterhin sind räumlich vernetzte und dadurch wasserunlöslich gemachte Copolymerisate der Acryl-, Methacryl-, Croton- und Maleinsäure sowie anderer

polymerisierbarer Polycarbonsäuren, ggf. mit weiteren äthylenisch ungesättigten Verbindungen in Form der Natrium- oder Kaliumsalze als Sequestrierungsmittel geeignet. Diese unlöslichen Copolymeren können als Vliese, Schwämme oder auch in Form feingemahlener, spezifisch leichter Schäume mit offenzelliger Struktur vorliegen. Brauchbar sind ferner anorganische wasserunlösliche Kationenaustauscher, z.B. Zeolithe und insbesondere wasserhaltige Aluminiumsilikate der Formel

$(\text{Na}_2\text{O})_x \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot (\text{H}_2\text{O})_z$  mit  $x = 0,9-13$ ,  $y = 1,3-4,0$  und  $z = 1$  bis 6.

Als weitere Bestandteile kommen Neutralsalze, insbesondere Natriumsulfat, sowie als Stabilisator für Perverbindungen wirkendes Magnesiumsilikat in Betracht. Weitere Waschlösungsmittel, die in der sprühgetrockneten Pulverkomponente anwesend sein können, sind Vergrauungsinhibitoren und optische Aufheller und die Pulverstruktur verbessernde Zusätze. z.B. Alkalisalze der Toluol-, Cumol- oder Xylolsulfonsäure.

Als Vergrauungsinhibitoren eignen sich insbesondere Carboxymethylcellulose, Methylcellulose, ferner wasserlösliche Polyester und Polyamide aus mehrwertigen Carbonsäuren und Glykolen bzw. Diaminen, die freie, zur Salzbildung befähigte Carboxylgruppen, Betaingruppen oder Sulfobetaingruppen aufweisen sowie kolloidal in Wasser lösliche Polymere bzw. Copolymere des Vinylalkohols, Vinylpyrrolidons, Acrylamids und Acrylnitrils.

Geeignete optische Aufheller sind die Alkalisalze der 4,4-Bis-(2''-anilino-4''-morpholino-1,3,5-triazinyl-6''-amino)-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholinogruppe eine Diäthanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe oder eine  $\beta$ -Methoxyäthylaminogruppe tragen. Weiterhin kommen als Aufheller für Polyamidfasern solche vom Typ der Diarylpyrazoline in Frage, beispielsweise 1-(p-Sulfonamidophenyl)-3-(p-chlorphenyl)- $\Delta^2$ -pyrazolin sowie gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Sulfonamidogruppe eine Carboxymethyl- oder Acetylaminogruppe tragen. Brauchbar sind ferner substituierte Aminocumarine, z.B. das 4-Methyl-7-dimethylamino- oder das 4-Methyl-7-diäthylaminocumarin. Weiterhin sind als Polyamidaufheller die Verbindungen 1-(2-Benzimidazolyl)-2-(1-hydroxyäthyl-2-benzimidazolyl)-äthylen und 1-Äthyl-3-phenyl-7-diäthylamino-carbostyryl brauchbar. Als Aufheller für Polyester- und Polyamidfasern sind die Verbindungen 2,5-Di-(2-benzoxazolyl)-thiophen, 2-(2-Benzoxazolyl)-naphtho-[2,3-b]-thiophen und 1,2-Di-(5-methyl-2-benzoxazolyl)-äthylen geeignet. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Außer den beiden Pulverkomponenten können noch weitere Pulverbestandteile anwesend sein, die sich nicht für eine gemeinsame Verarbeitung mit dem Perborat und nicht für eine Heißsprühtrocknung eignen. Hierzu zählen Bleichaktivatoren, insbesondere Tetraacetyl-glykolluril oder Tetraacetyl-äthylendiamin. Die aus den Bleichaktivatoren bestehenden Pulverpartikel können mit Hüllsubstanzen, insbesondere Mischungen aus wasserlöslichen Polymeren und Fettsäuren oder Fettalkoholen überzogen sein, um eine Wechselwirkung zwischen der Perverbindung und dem Aktivator während der Lagerung zu vermeiden. Weitere Zusätze die dem Pulver gesondert zugesetzt werden, sind Enzyme aus der Klasse der Proteasen, Lipasen und Amylasen bzw. deren Gemische. Besonders geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Die Enzyme können in Hüllsubstanzen eingebettet sein oder nachträglich auf die sprühgetrocknete Pulverkomponente aufgranuliert werden. Auch Duftstoffe und bestimmte fettartige Schaumdämpfungsmittel, wie Trialkylmelamine oder Paraffinkohlenwasserstoffe, werden vorzugsweise nachträglich auf das sprühgetrocknete Pulver aufgesprüht.

Es ist als besonderer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens anzusehen, daß mit vergleichsweise geringem Energie- und Zeitaufwand ein einwandfreies Mischergebnis erzielt wird. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Granulate sind frei von Staubanteilen und Klumpen, homogen und gut schütt- und rieselfähig, wobei diese vorteilhaften Eigenschaften auch dann erzielt werden, wenn das zur Verwendung kommende Grundpulver aufgrund entsprechender Lagerbedingungen Temperaturen von weniger als 10°C aufweist. Im Gegensatz zu solchen Granulaten, die unter Verwendung von niedrig schmelzenden Kokosfettalkoholäthoxylaten von geringem Äthoxylierungsgrad hergestellt werden, zeichnen sie sich durch weitgehende Geruchsfreiheit aus, was vom Verbraucher begrüßt wird. Außerdem neigen die erfindungsgemäß zu verwendenden nichtionischen Tenside im Vergleich zu niedrig äthoxylierten Kokosfettalkoholen erheblich wenig zur Bildung von unerwünschtem Schaum, weshalb die Verfahrensprodukte mit Vorteil in automatischen Wasch- und Geschirrspülmaschinen eingesetzt werden können. Bei der Anwendung zeichnen sie sich durch ein hohes Reinigungs- und Fettlösevermögen aus.

#### Beispiel 1

Die Siebanalyse des zu beaufschlagenden Natriumperborattetrahydrats ergab folgende Verteilung

Maschenweite (mm):	1,6	0,8	0,4	0,2	0,1	<0,1
Gewichtsprozent:	0	1,5	38	44,5	12	4

90 kg des perborats wurden in einem Trommelmischer mit schnell umlaufenden Mischorganen

(sogen. LÖDIGE-Mischer) vorgelegt. Die Temperatur des einem Silo entnommenen Perborats betrug 10°C. In den umlaufenden Mischer wurden 10 kg eines zunächst mit 1,2 Mol Propylenoxid und anschließend mit 6,3 Mol Äthylenoxid umgesetzten Talgfettalkohols gegeben. Die Temperatur des geschmolzenen nichtionischen Tensids betrug 60°C. Nach 2,5 Minuten war der Mischvorgang beendet und das erhaltene Granulat wurde auf Homogenität, Staubfreiheit und Rieselfähigkeit geprüft. In der gleichen Weise wurden zum Vergleich Aufmischungen unter Verwendung anderer gebräuchlicher nichtionischer Tenside hergestellt. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle I. Die Abkürzungen ÄO und PrO stehen für Äthylenoxid und Propylenoxid, V für Vergleichsversuch.

Versuch	Nichtionisches Tensid (Mengen in kg)	Pulverqualität
Beispiel 1	Talgalkohol + 1,3 PrO + 6,3 ÄO (C <sub>16</sub> : C <sub>18</sub> = 1:2)	homogen, nicht staubend, gut rieselfähig
V 1	10 Talgalkohol + 5 ÄO (C <sub>16</sub> : C <sub>18</sub> - Alkyl = 1:2)	inhomogen, staubend, gut rieselfähig
V 2	10 Talgalkohol + 14 ÄO	inhomogen, staubend, gut rieselfähig
V 3	10 Nonylphenol + 5 ÄO	homogen, nicht staubend, leicht klebend, mäßig rieselfähig

TABELLE I

Die Prüfung auf Staubbildung wurde wie folgt durchgeführt. Auf einer sauberen Schaumgummimatte (Abmessungen 50 x 50 cm, Dicke ca. 1 cm) wird eine runde Polyäthylenfolie (Durchmesser 45 cm) ausgebreitet. In die Mitte der Folie wird ein zylindrisches Auffanggefäß von 18 cm Durchmesser und 10 cm Höhe gestellt. Darüber wird ein einseitig geschlossener Blechzylinder von 40 cm Durchmesser und 70 cm Höhe so mit der Öffnung nach unten gestülpt, daß der Abstand zwischen Zylinderwandung und dem Rand des Auffanggefäßes überall gleich ist. Dieser Zylinder besitzt in der Mitte der geschlossenen Seite ein rundes Loch von ca. 3,5 cm Durchmesser, in das ein Trichter mit einem 19 cm langen Rohr von 2,5 cm lichter Weite eingeführt wird. Über eine Schüttelrinne läßt man 100 g zu untersuchendes Produkt in den Trichter bzw. den Zylinder rieseln. Dabei fällt das Produkt in das am Boden auf der Folie stehende Auffanggefäß. Der Staubanteil des Produktes jedoch löst sich bei dem freien Fall aus dem Produktstrom und wird in der Luft innerhalb des großen Zylinders verwirbelt.

Nachdem die 100 g Produkt eingetragen worden sind, wartet man 1 Minute. Während dieser Zeit setzt sich der befindliche Staub auf der Folie am Boden ab. Man entfernt dann vorsichtig den Zylinder und das Auffanggefäß und faltet die Folie sorgfältig zusammen und bestimmt die Menge des darauf abgelagerten Staubes durch Auswiegen. Nach dieser Methode wird der seitlich abgelagerte, d.h. der nicht im Produkt verbleibende Staubanteil erfaßt. Er entspricht somit in etwa dem Staubverlust.

Weiterhin wurden bei einzelnen Verfahrensprodukten Siebanalysen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle II wiedergegeben.

Gemisch	Siebzahl (mm)							Staubanteil %
	3,0	1,6	0,8	0,4	0,2	0,1	< 0,1	
1	0	2,0	26	46	23	3	0	0
V 1	7,9	11,6	10,4	28,0	28,2	12,4	1,4	0,004
V 2	10	10,2	8,9	30,3	26,7	11,7	2,2	0,004

TABELLE II

## O 034 194

Die Ergebnisse zeigen, daß das erfindungsgemäß hergestellte Produkt ein enges und damit günstiges Kornspektrum aufweist und frei von Grob- und Feinanteilen sowie staubförmigen Partikeln ist. Das Granulat wurde in einem Freifallmischer mit einem durch Heißsprühtrocknung gewonnenen Hohlkugelpulver zu Waschmitteln folgender Zusammensetzung vereinigt (Angaben in Gew.-%):

- 5  
8,5 Na-n-Dodecylbenzosulfonat  
3,5 Talgfettalkohol + 14 ÄO  
3,5 Seife (Na-Talgseife/Na-Behenat 1:1)  
10 40,0 Pentanatriumtripolyphosphat  
5,0 Natriumsilikat ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:3$ )  
3,0 Magnesiumsilikat  
0,2 Na-Äthylendiamintetraacetat  
1,5 Na-Carboxymethylcellulose  
15 0,5 optische Aufheller  
0,1 Duftstoffe  
6,5 Natriumsulfat  
7,7 Wasser  
20,0 Gemisch gemäß Beispiel 1

- 20 Waschmittelproben wurden in 200 g fassende Faltschachteln abgefüllt und 2 Stunden einem Rütteltest unterworfen. Eine Entmischung der Waschmittel- und Perboratkörner trat dabei nicht ein.

### Beispiel 2

- Wie in Beispiel 1 beschrieben wurden 450 kg Natriumperborat, das einem unbeheizten Silo entnommen worden war und eine Temperatur von 4°C aufwies, im Mischer mit 50 kg eines auf 70°C erwärmten nichtionischen Tensids und 5 kg Parfümöl vermischt. Das nichtionische Tensid war durch Umsetzung eines Kokos-Talgfettalkoholgemisches (Kettenlänge  $\text{C}_{12}$ — $\text{C}_{18}$ , mittlere Kettenlänge  $\text{C}_{15,5}$ ) mit 1,5 Mol Propylenoxid und 5 Mol Äthylenoxid hergestellt worden. Der Mischvorgang war nach 3 Minuten beendet. Das Vorgemisch wurde in einem kontinuierlich arbeitenden Freifallmischer mit einem sprühgetrockneten Hohlkugelpulver im Gewichtsverhältnis 1:4 vermischt. Die Zuführung der beiden Pulverkomponenten zum Mischer erfolgte über Bandwaagen.

Das aufgemischte Pulver wies die folgende Zusammensetzung auf (in Gewichtsprozent):

- 35 2,0% Fettalkoholgemisch + 1,5 PrO + 5 ÄO  
18,0% Natriumperborat  
0,2% Parfümöl  
20,0% Na-Tripolyphosphat  
2,7% Talgfettalkohol + 14 ÄO  
40 6,5% Na-Alkylbenzolsulfonat  
2,5% Na-Seife (Talgfettsäure-Behensäure 3:1)  
1,5% Na-Carboxymethylcellulose  
22,0% Natriumaluminiumsilikat  
2,5% Magnesiumsilikat  
4,0% Na-Silikat ( $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2 = 1:3,3$ )  
45 0,2% EDTA  
0,3% optischer Aufheller  
7,5% Natriumsulfat  
Rest Wasser.

- 50 Das Pulvergemisch war homogen und wies ein Litergewicht von 460 g auf. Die Siebzahlen lauteten

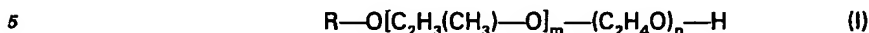
	Maschenweite (mm):	>1,6	1,6	0,8	0,4	0,2	0,1	<0,1
55	Gewichtsprozent:	0	3	31	42	22	2	0

Das Pulver war gut schütt- und rieselfähig, frei von unangenehmen Gerüchen und neigte nicht zum Entmischen.

### 60 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines schüttfähigen, nichtionischen Tenside aus der Klasse der Polyalkylenglykolätherderivate enthaltenden Wasch- und Reinigungsmittelgranulates durch Zumischen des nichtionischen Tensids zu einem pulverförmigen bis körnigen Bestandteil des Wasch- und

Reinigungsmittels und anschließendes Vereinigen des so erhaltenen Vorgemisches mit den übrigen Bestandteilen des Wasch- und Reinigungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß man als nichtionisches Tensid eine Verbindung der allgemeinen Formel I verwendet



in der R einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 20 Kohlenstoffatomen, m eine Zahl von 0,5 bis 8 und n eine Zahl von 2 bis 20 bedeuten mit der Maßgabe, daß n gleich oder größer als m ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man ein nichtionisches Tensid der Formel I verwendet, in der R einen primären Alkyl- oder Alkenylrest mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen bedeutet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man ein nichtionisches Tensid der Formel I verwendet, in der m eine Zahl von 1 bis 5 und n eine Zahl von 3 bis 15 bedeutet, wobei n das 2-fache bis 10-fache von m beträgt.

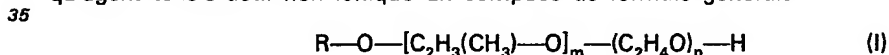
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man das nichtionische Tensid der Formel I in einer solchen Menge auf pulverförmiges bis körniges Natriumperborat-tetrahydrat aufmischt, daß der Gehalt des Vorgemisches an nichtionischem Tensid 5 bis 20 Gewichtsprozent beträgt, worauf man das Vorgemisch mit den übrigen Pulverbestandteilen vereinigt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das nichtionische Tensid der Formel I in einer solchen Menge auf pulverförmiges bis körniges Natriumperborat-tetrahydrat aufmischt, daß der Gehalt des Vorgemisches an nichtionischem Tensid 7 bis 15 Gewichtsprozent beträgt, worauf man das Vorgemisch mit den übrigen Pulverbestandteilen vereinigt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das nichtionische Tensid der Formel I in einer solchen Menge einsetzt, daß sein Anteil am Wasch- und Reinigungsmittel insgesamt 1 bis 10 Gewichtsprozent beträgt.

#### Revendications

1. Procédé de préparation d'un produit de lavage et de nettoyage granuleux qui s'écoule bien, contenant des agents tensio-actifs non ioniques de la classe des dérivés d'éthers de polyalkylène-glycols, par mélange de l'agent tensio-actif non ionique avec un constituant pulvérulent à granuleux du produit de lavage et de nettoyage et combinaison subséquente du mélange préalable ainsi obtenu avec les autres constituants du produit de lavage et de nettoyage, caractérisé en ce que l'on utilise en tant qu'agent tensio-actif non ionique un composé de formule générale I



dans laquelle R représente un reste hydrocarboné aliphatique en C8—C20, m un nombre de 0,5 à 8 et n un nombre 2 à 20, étant spécifié que n est égal ou supérieur à m.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise un agent tensio-actif non ionique de formule I dans laquelle R représente un groupe alkyle ou alcényle primaire en C12—C18.

3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on utilise un agent tensio-actif non ionique de formule I dans laquelle m est un nombre de 1 à 5 et n un nombre de 3 à 15, n ayant 2 à 10 fois la valeur de m.

4. Procédé selon les revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on applique l'agent tensio-actif non ionique de formule I en mélange sur le perborate de sodium tétrahydraté pulvérulent à granuleux en quantité telle que la teneur du mélange préalable en l'agent tensio-actif non ionique soit de 5 à 20% en poids après quoi on combine ce mélange préalable avec les autres constituants de la poudre.

5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'on applique l'agent tensio-actif non ionique de formule I en mélange sur le perborate de sodium tétrahydraté pulvérulent à granuleux en quantité telle que la teneur du mélange préalable en l'agent tensio-actif non ionique soit de 7 à 15% en poids, après quoi on combine le mélange préalable avec les autres constituants de la poudre.

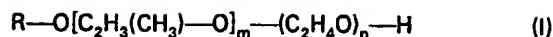
6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'on utilise l'agent tensio-actif non ionique de formule I en quantité telle que sa proportion dans le produit de lavage et de nettoyage soit au total de 1 à 10% en poids.

#### Claims

1. A process for the production of a pourable granular washing and cleaning agent containing non-ionic surfactants from the class of polyalkylene glycol ether derivatives by adding the non-ionic surfactant to a powder-form to granular constituent of the washing and cleaning agent and subsequently combining the premix thus obtained with the remaining constituents of the washing and cleaning agent, characterised in that the non-ionic surfactant used is a compound corresponding to the following general formula



**O 034 194**



in which R is an aliphatic  $\text{C}_8-\text{C}_{20}$ -hydrocarbon radical, m is a number of from 0.5 to 8 and n is a number of from 2 to 20 with the proviso that n is equal to or greater than m.

5 2. A process as claimed in Claim 1, characterised in that a non-ionic surfactant of formula I, in which R is a primary  $\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$  alkyl or alkenyl radical, is used.

3. A process as claimed in Claims 1 and 2, characterised in that a non-ionic surfactant of formula I, in which m is a number of from 1 to 5 and n is a number of from 3 to 15, n amounting to between 2 and 10 times m, is used.

10 4. A process as claimed in Claims 1 to 3, characterised in that the non-ionic surfactant of formula I is mixed with powder-form to granular sodium perborate tetrahydrate in such a quantity that the premix contains from 5 to 20% by weight of non-ionic surfactant, after which the premix is combined with the remaining constituents of the powder.

15 5. A process as claimed in Claims 1 to 4, characterised in that the non-ionic surfactant of formula I is mixed with powder-form to granular sodium perborate tetrahydrate in such a quantity that the premix contains from 7 to 15% by weight of non-ionic surfactant, after which the premix is combined with the remaining constituents of the powder.

20 6. A process as claimed in Claims 1 to 5, characterised in that the non-ionic surfactant of formula I is used in such a quantity that it makes up a total of from 1 to 10% by weight of the washing and cleaning agent.

25

30

35

40

45

50

55

60

65